

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報（A）

(11)特許出願公開番号  
特開2001－139304  
（P2001－139304A）

(43)公開日 平成13年 5 月22日 (2001. 5. 22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 1 B	3/38	C 0 1 B	4 G 0 4 0
	3/56		Z 5 H 0 2 7
// H 0 1 M	8/06	H 0 1 M	S

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L （全 5 頁）

(21)出願番号 特願平11－317904  
(22)出願日 平成11年11月 9 日 (1999. 11. 9)

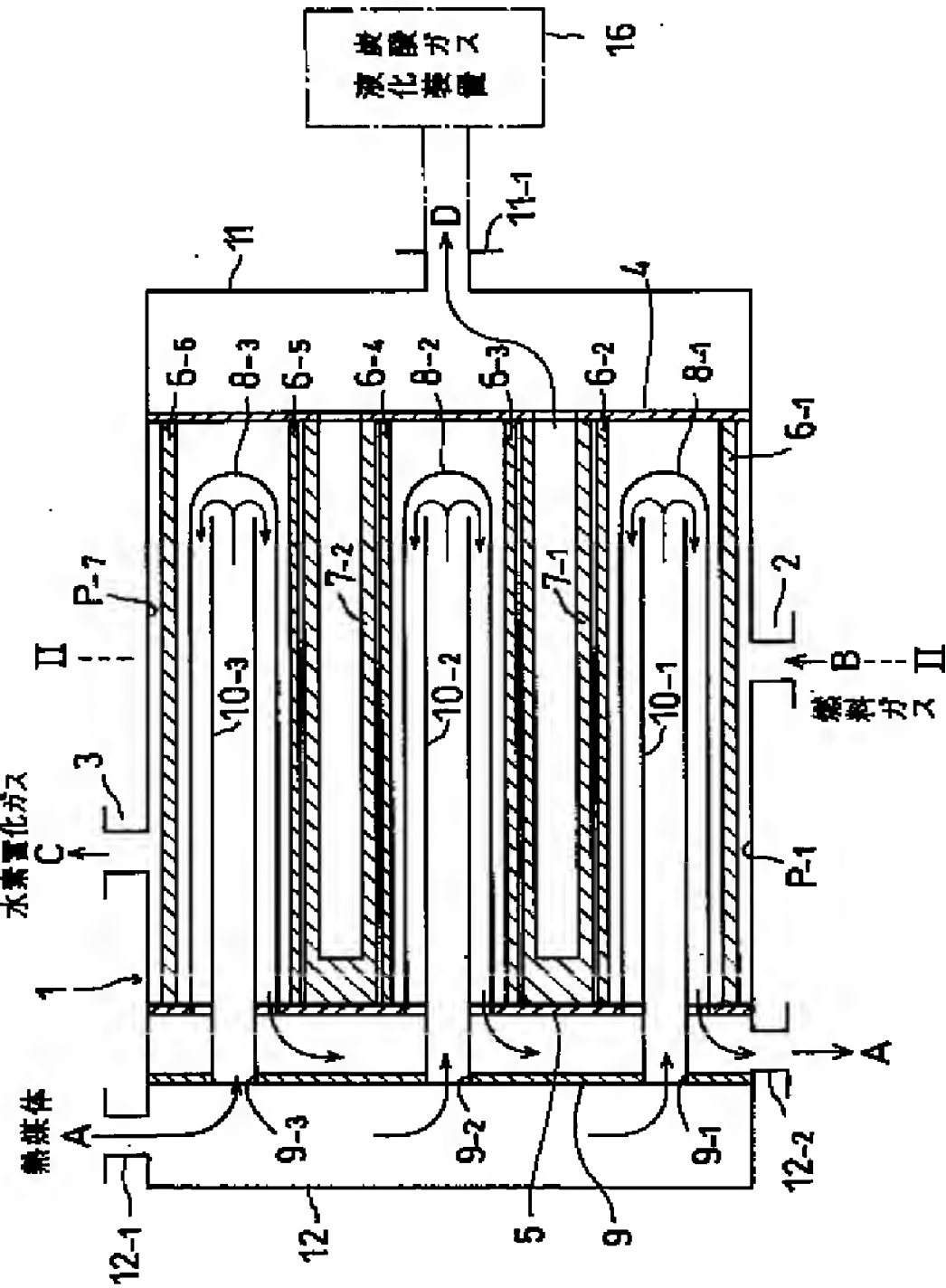
(71)出願人 000003078  
株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
(72)発明者 尾形 朋子  
東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社  
東芝本社事務所内  
(72)発明者 福田 雅文  
東京都港区芝浦一丁目 1 番 1 号 株式会社  
東芝本社事務所内  
(74)代理人 100083161  
弁理士 外川 英明  
Fターム(参考) 4G040 EA03 EA06 EB14 EB24 EB31  
EB41 FA02 FB04 FC09 FE01  
5H027 AA02 BA01 BA16 DD05

(54)【発明の名称】 炭酸ガス分離型改質器

(57)【要約】

【課題】 メタンを水素富化ガスに改質をしながら炭酸ガスも分離できるようにして、大掛かりな装置を不要化した。

【解決手段】 密閉された胴体部内を、メタンを改質して水素富化ガスに転化する改質触媒層で液密状態で仕切って複数の区画を形成し、熱媒体を流すための加熱管群とジルコネイトを染み込ませて炭酸ガスのみを透過させる多孔体セラミックス管群とを隣接する区画に配置し、メタンと水蒸気とを混合した燃料ガスを加熱管により加熱すると共に複数の改質触媒層を透過させる際、改質反応を行なわせて水素富化ガスを得、同時に生じた炭酸ガスを前記多孔体セラミックス管から取り出して回収する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 密閉された胴体部と、この胴体部内に收容されて内部を仕切って複数の区画を形成すると共にメタンと水蒸気を混合した燃料ガスを水素富化ガスに転化する改質触媒層と、この改質触媒層によって隔てられた隣接する区画に交互に収納された熱媒体を流すための加熱管およびジルコネイトを含浸させ炭酸ガスのみを透過させる多孔体セラミックス管と、前記胴体部に設けられ前記各加熱管に熱媒体を流通させるための熱媒体用ヘッドと、前記胴体部に設けられ前記各多孔体セラミックス管を透過して得られた炭酸ガスを回収するための炭酸ガス回収用ヘッドと、前記改質触媒層によって仕切られた区画に前記燃料ガスを供給するために設けられた燃料ガス入口部と、水素富化ガスを回収するために設けられた水素富化ガス出口部とから成る炭酸ガス分離型改質器。

【請求項2】 前記加熱管は、内筒および細長い試験管型の外筒からなる中空二重構造としたことを特徴とする請求項1に記載の炭酸ガス分離型改質器。

【請求項3】 前記加熱管は、U字管形式の加熱管を使用した請求項1に記載の炭酸ガス分離型改質器。

【請求項4】 セラミックス管内圧力をセラミックス管外圧力よりも低くさせる圧力低下手段を炭酸ガス回収用ヘッドに連通させて設けたことを特徴とする請求項1に記載の炭酸ガス分離型改質器。

【請求項5】 前記圧力低下手段は炭酸ガス液化装置で構成したことを特徴とする請求項4に記載の炭酸ガス分離型改質器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料改質器に係わり、特に改質して生成した炭酸ガスを排出しない炭酸ガス分離型改質器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、メタンを改質すると水素富化なガスになると同時に炭酸ガスが発生する。しかし炭酸ガスは地球温暖化の原因となる物質なため、大気中に放出されないように処理する必要がある。また、メタン改質反応は約800℃以上に温度を保持することが最大の改質率を得るための1つの条件となり、エネルギー消費量が多くなるという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記した従来技術は改質により生成した炭酸ガスを分離できず、大気中に放出されることになる。しかし、炭酸ガスは、地球温暖化の原因となる物質なため、大気中に放出されないように処理する必要がある。

【0004】本発明は、上記の問題に鑑み、メタン改質をしながら炭酸ガスをも分離できるようにして、大掛かりな装置を不要化した炭酸ガス分離改質器を提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は密閉された胴体部内を、メタンを改質して水素富化ガスに転化する改質触媒層で液密状態で仕切って複数の区画を形成し、熱媒体を流すための加熱管とジルコネイトを含浸させ炭酸ガスのみを透過させる多孔体セラミックス管とを隣接する区画に配置し、メタンと水蒸気とを混合した燃料ガスを加熱管により加熱すると共に複数の改質触媒層を透過させる際、改質反応を行なわせて水素富化ガスを得るように構成したものである。

【0006】このような構成を採用することによって、炭酸ガスを放出しないように処理することができる。またメタンの改質反応を進めながら炭酸ガスを分離することにより、メタン改質反応平衡がくずれ改質反応が促進される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を図1、図2、図3に示す実施の形態に基づいて詳細に説明する。

【0008】図1は、本発明に係わる炭酸ガス分離改質器を垂直方向で切断したときの断面図である。なお、図2は図1のII-II線に沿う断面図である。

【0009】1は改質に必要な各種の装置、部品を収納する筒状の胴体部であり、この胴体部の図示下部にメタンと水蒸気を混合した燃焼ガスAの流入する燃焼ガス入口管2を、また図示上部に後述する改質して得られた水素富化ガスを取出す水素富化ガス出口管3を設置している。そしてこの胴体部1の図示右側開口端に管板4を、また図示左側開口端に管板5をそれぞれ取り付けている。なお、説明の便宜上管板4を第1の管板、管板5を第2の管板と呼ぶ。前記胴体部1と第1の管板4、第2の管板5で囲まれる部分には、図2(A)で示すように、燃焼ガス入口管2から水素富化ガス出口管3に至る流路を7個の区画P-1、P-2…P-7に仕切る6層の改質触媒層6-1、6-2、…6-6を設けている。この改質触媒層6-1、6-2、…6-6にはメタンと水蒸気を混合した燃料ガスAを水素富化ガスに転化する際吸熱反応を生じる改質触媒が充填されている。

【0010】なお、前記第1の管板4には、図2(B)で示すように、改質触媒層の2層3層間の区画P-3および4層5層間の区画P-5と対応する位置に孔4-1、4-2をそれぞれ4個ずつ開け、これらの孔4-1、4-2の周縁部に図3で示すような底を閉じた円筒状のセラミックス管7の周縁部を気密に取り付けている。また図3から明らかなように、管板4とセラミックス管7が接触する部分には、緩衝材4Aを設けている。このように、セラミックス管7は開口部を第1の管板4の孔4-1、4-2に臨むようにし、かつ底部を第2の管板5に向けた状態で第1の管板4に固定されている。このセラミックス管7はジルコネイト(下記化学式1)を含浸させ、炭酸ガスのみ通過できる多孔体として構成されてい

る。

【0011】〔化1〕

$\text{LiZrO}_3$

一方、前記第2の管板5には、図2(C)で示すように、改質触媒層の1層2層間の区画P-2と、3層4層間の区画P-4と、5層6層間の区画P-6と対応する位置に孔5-1、5-2および5-3をそれぞれ4個ずつ開け、これらの孔5-1、5-2および5-3の開口部に二重管の外筒に相当する試験管状の加熱管8-1、8-2および8-3の周縁部を取り付けている。つまり加熱管8は開口部を第2の管板5の孔5-1、5-2、5-3に臨むように、底部を第1の管板4に向けた状態で第2の管板5に固定されている。前記管板5の更に図示左側に、適宜の間隔を空けて第3の管板9を胴体部1に取り付けている。そしてこの第3の管板9には、第2の管板に開けた孔5-1、5-2および5-3と同心の孔9-1、9-2および9-3を開け、この孔9-1、9-2および9-3の開口部に二重管の内筒に相当する筒状の伝熱管10-1、10-2および10-3の一端を液密に取り付ける。この伝熱管10-1、10-2および10-3の他端は前記試験管状の加熱管8-1、8-2および8-3の底から適宜離間するようにしてある。

【0012】一方、セラミックス管を固定した管板4の更に右側に炭酸ガス回収用ヘッダ11を気密に取り付け、このヘッダ11には、セラミックス管7から流入する炭酸ガスDを流出させる炭酸ガス出口ノズル11-1を設け、このノズル11-1に連通して炭酸ガス液化装置16を設ける。また伝熱管10を設置した第3の管板9に対して熱媒体用ヘッダ12を液密に設ける。この熱媒体用ヘッダ12には熱媒体Aが流入する入口管12-1と出口管12-2を設置する。

【0013】次に、本実施例の動作について説明する。熱媒体Aは、熱媒体入口管12-1より流入し、二重管の内筒加熱管10に流入しこの中を流れた後外側の細長い試験管状の外筒加熱管8に流入し、改質触媒層6を加熱しながら、熱媒体用ヘッダ12の出口管12-2から系外に出る。また、メタンと水蒸気とを混合した燃焼ガスBは燃焼ガス入口管2から胴体部1の第1の区画P-1に入り、第1の改質触媒層6-1を透過して第2の区画P-2に入る。燃焼ガスBは、改質触媒層を透過する際、触媒の働きにより下記〔化2〕で示す反応を起こし、水素富化ガスを生成し、このとき同時に炭酸ガスも生成する。

【0014】〔化2〕



【0015】なお、改質触媒層6-1では流入した燃焼ガスの全てが改質されるわけではないので、第2の区画P-2には、水素富化ガス、炭酸ガスのほかに未反応の燃焼ガスが存在する。これらのガスは加熱管8を流れる

熱媒体Aより加熱された後、更に第2の改質触媒層6-2を透過し、その際〔化2〕の反応を起して第3の区画P-3に入る。第3の区画P-3で炭酸ガスはジルコネイトを含浸させたセラミックス管7-1により吸収される。

【0016】このジルコネイトを染み込ませたセラミックス管7は、管の外側に相対的に高い圧力の炭酸ガスを含む気体を、且つ管の内側に相対的に低い圧力の炭酸ガスを含む気体を接触させるようにした場合、管の外側に存在する炭酸ガスはセラミックスの孔を通して圧力の低い内側へと流れ、セラミックス管7の内側を通過して炭酸ガス回収用ヘッダ11に集められる。炭酸ガスヘッダ11に集められた炭酸ガスは液化装置16により液化される。この炭酸ガスの液化によりセラミックス管7の外側よりも内側の方が相対的に圧力が低くなるので、メタン改質反応平衡がくずれて改質反応が促進される。

【0017】未反応ガスは以後第3の改質触媒層6-3～第6の改質触媒層6-6を透過するたびに、〔化2〕で示す反応をし、水素富化ガスを生成すると共に炭酸ガスも生成する。最終段の区画P-7からは純度の高い水素富化ガスCが得られ出口管3より系外に取り出される。

【0018】以上述べたように、本実施の形態によれば、燃料ガスBが改質反応を進めながら、炭酸ガスを分離することができる。よって、メタン改質反応平衡がくずれるので改質反応が促進される。

【0019】従来のように、炭酸ガスを分離しない場合には改質反応に約800℃以上に温度が最大の改質率を得るための1つの条件だが、炭酸ガスを分離することによって、改質反応に必要な温度を低くすることができる。例えば、600℃程度のガスタービン排ガスを熱源とした改質を行なうことができる。

【0020】図4は、本発明の第2の実施形態を示す断面図である。図5は、図4のV-V線に沿う断面図である。加熱管8'がU字型になっており、開口両端が管板5に液密に取り付けられている。熱媒体ヘッダ12には入口管12-1と出口管12-2が設けられている。13はヘッダ12内を仕切るための仕切り板である。

【0021】図5は図4をV-V線で切断したときの断面図であり、U字型の加熱管8'とセラミックス管7の間に改質触媒層6が挟まれるように設置されている。改質触媒層6は、管板4と管板5に接合されている。

【0022】本実施形態によれば、加熱管8'がU字管形式の場合においても、先に示した中空二重構造の加熱管8、10の場合と同様な効果を得ることができる。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、地球温暖化の原因となる炭酸ガスを放出しないように処理することができ、またメタンの改質反応を進めながら炭酸ガスを分離行なうことにより、メタン改質反応平衡がくずれ改質反応が促



5

進される。さらには、炭酸ガスを分離しない従来技術の場合には、改質反応に約800℃以上に温度が最大の改質率を得るための1つの条件であったが、本発明では、炭酸ガスを分離するのでこの温度を低くする効果があり、例えば、600℃程度 of ガスタービン排ガスを熱源とした改質を行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる炭酸ガス分離型改質器の第1の実施形態を示す断面図。

【図2】Aは図1のII-II線に沿う断面図。Bは管板4の正面図。Cは管板5の正面図。

【図3】図1のセラミックス管の管端部を示す平面図。

6

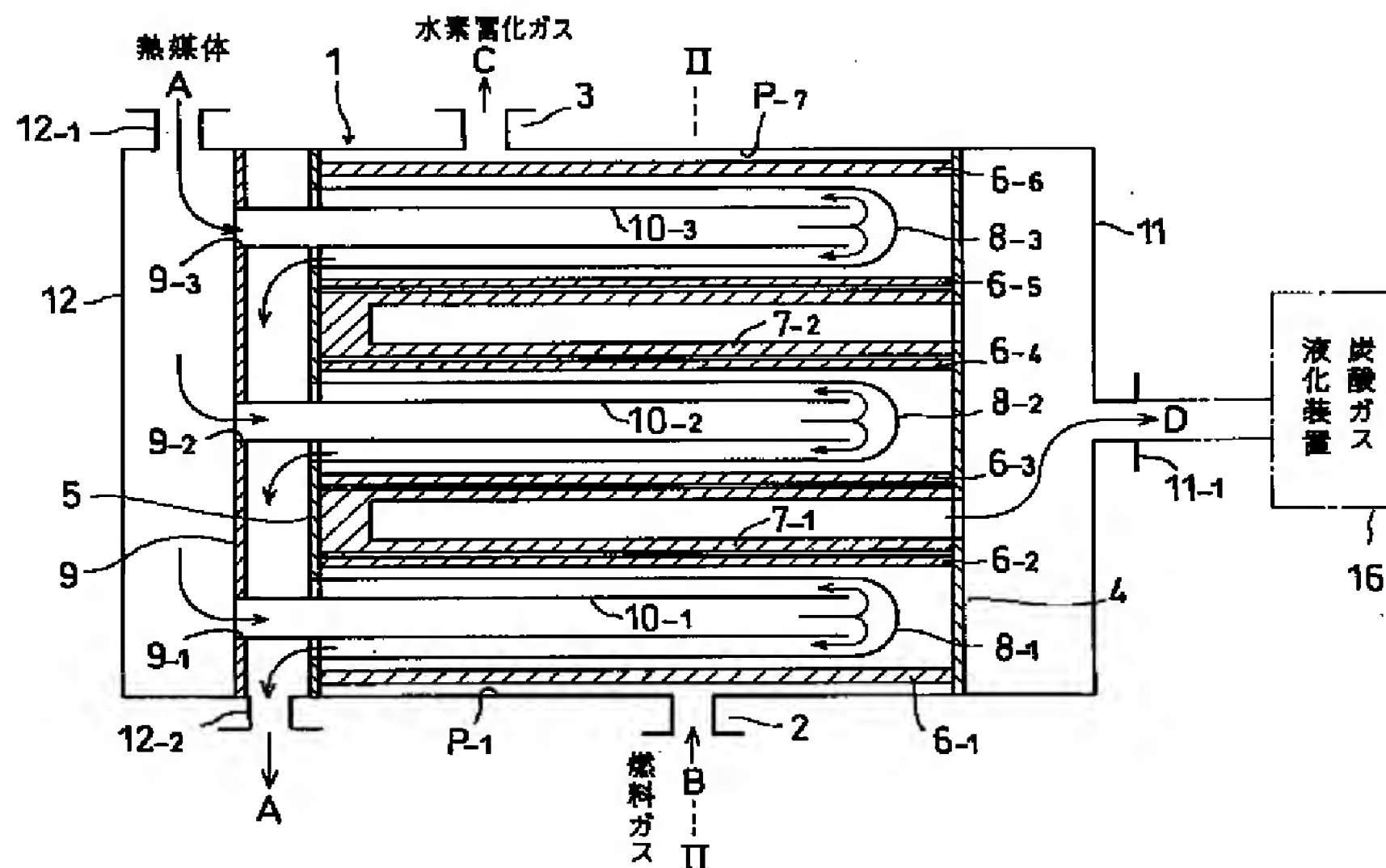
【図4】本発明の他の実施形態を示す断面図。

【図5】図4のV-Vに沿う断面図。

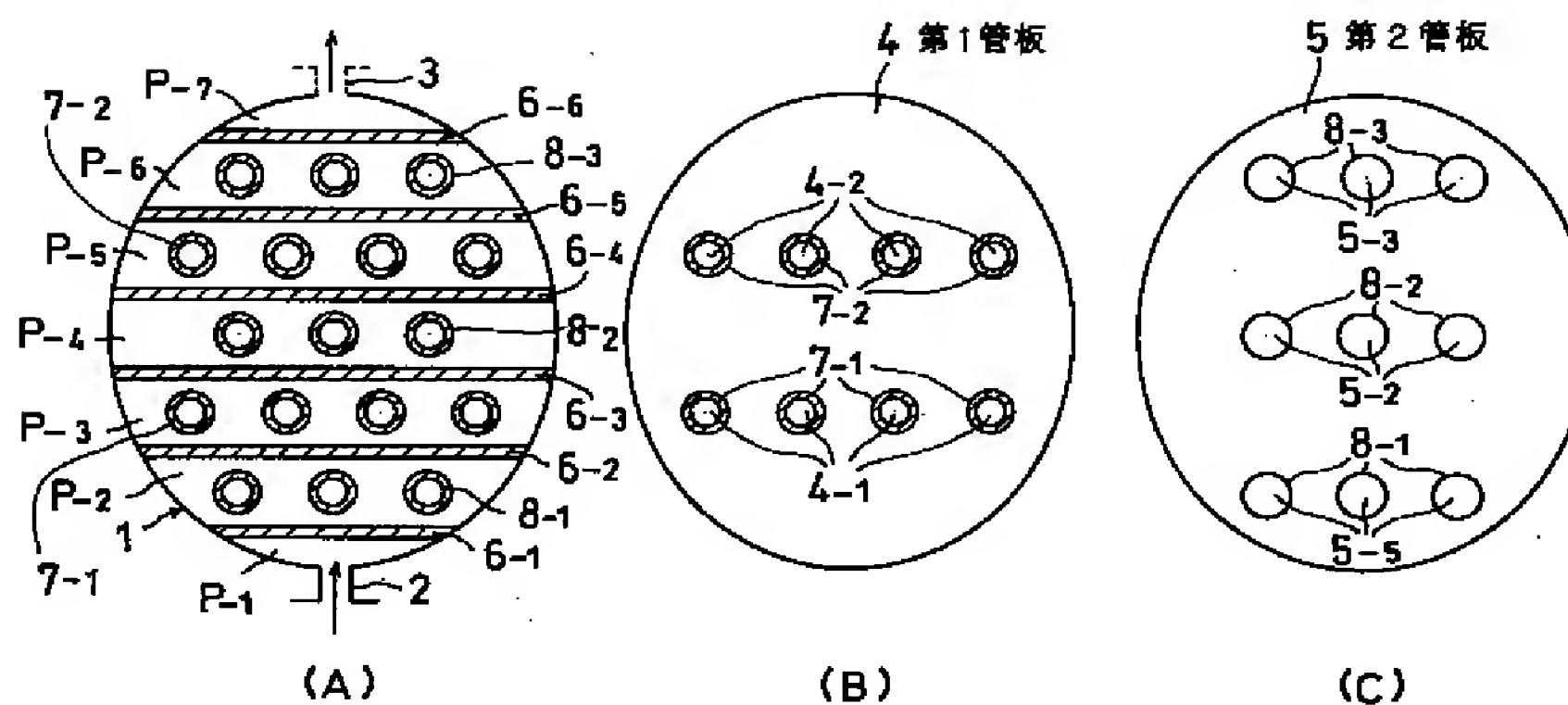
【符号の説明】

- 1…胴体
- 2…燃焼ガス入口管
- 3…水素富化ガス出口管
- 4、5、9…管板
- 6…改質触媒層
- 7…セラミックス管
- 8、8'、10…加熱管
- 11、12…ヘッド

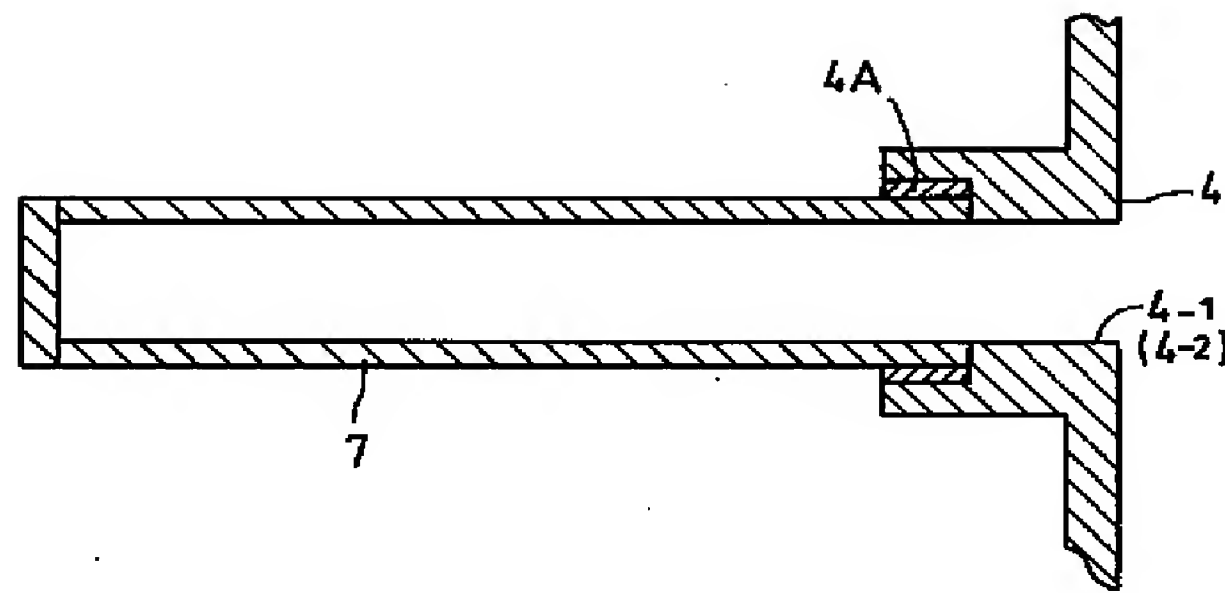
【図1】



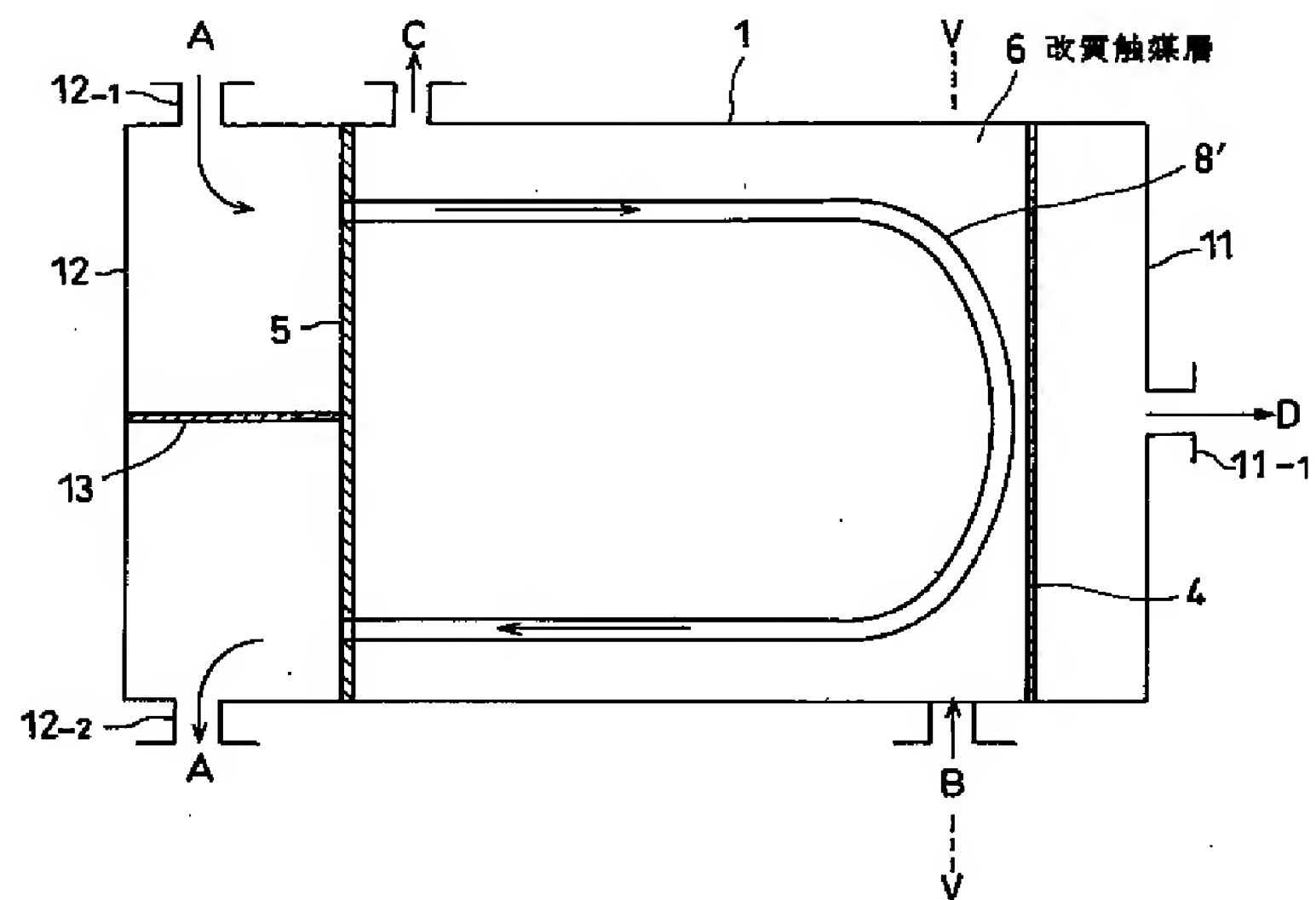
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

